

DEUTSCHLAND

(11) DE 29 38 464 A 1

C 07 D 493/04

C 08 G 63/62

1)

DEUTSCHES  
PATENTAMT

- (21) Aktenzeichen:  
(22) Anmeldetag:  
(23) Offenlegungstag:

P 29 38 464.3-42  
22. 9. 79  
9. 4. 81

Behördeneigentlich

(71) Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

(72) Erfinder:

Medem, Harald, Dr.; Schreckenber, Manfred, Dr.; Dhein,  
Rolf, Dr.; Nouvertne, Werner, Dr.; Rudolph, Hans, Dr., 4150  
Krefeld, DE

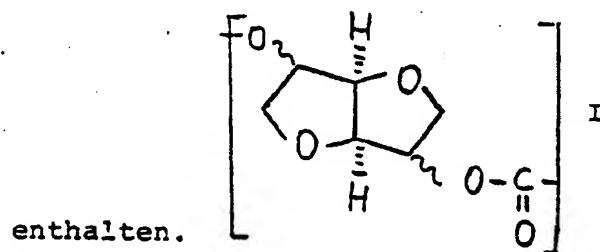
DE 29 38 464 A 1

(54) Thermoplastische Polycarbonate, ihre Herstellung und ihre Verwendung als Formkörper und Folien

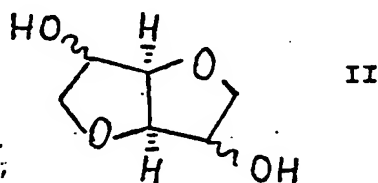
DE 29 38 464 A 1

Patentansprüche

1. Hochmolekulare thermoplastische Polycarbonate, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 - 50 Mol-%, bezogen auf Gesamtmenge an Carbonatstruktureinheiten im Polycarbonatmolekül, Carbonatstruktureinheiten aus Hexahydro-furo-(3,2-b)-furan-3,6-diolen gemäß Formel I



2. Verfahren zur Herstellung der Polycarbonate des Anspruchs 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,1 bis 50 Mol-%, bezogen auf Gesamtmolmenge aus Diphenolen und Bishalogenkohlen säureestern der Diole II,



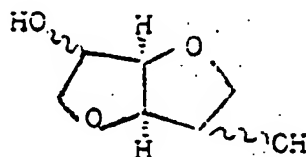
- Diole der Formel II in Form ihrer Bishalogenkohlen säureester mit 50 - 99,9 Mol-%, bezogen auf Gesamtmolmenge aus Diphenolen und Bishalogenkohlen säureestern der Diole II, an Diphenolen, gegebenenfalls

- 25 -

- 2 -

in Gegenwart von Kettenabbrechern und gegebenenfalls unter Mitverwendung von Phosgen oder  $\text{COBr}_2$  bei Temperaturen zwischen etwa  $0^\circ\text{C}$  und  $80^\circ\text{C}$  nach dem Phasengrenzflächenverfahren umgesetzt.

- 5 3. Verfahren zur Herstellung der Polycarbonate des Anspruchs 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,1 bis 50 Mol-%, bezogen auf Gesamtmolmenge aus Diphenolen und Bishalogenkohlen säureestern der Diole II,



II

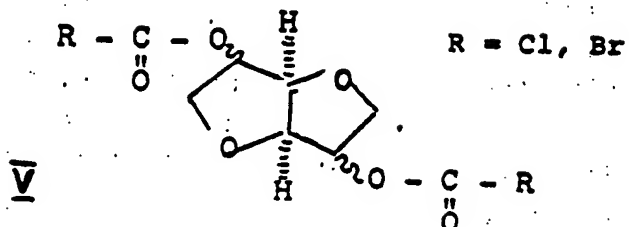
- 10 Diole der Formel II in Form ihrer Bishalogenkohlen säureester mit 50 - 99,9 Mol-%, bezogen auf Gesamtmolmenge aus Diphenolen und Bishalogenkohlen säureestern der Diole II, an Diphenolen, gegebenenfalls
- 15 in Gegenwart von Kettenabbrechern und gegebenenfalls unter Mitverwendung von Phosgen oder  $\text{COBr}_2$  bei Temperaturen zwischen etwa  $-10^\circ$  und  $+120^\circ$  in homogener Lösung unter Zusatz von mindestens äquivalenten Mengen an tertiären organischen Basen umgesetzt.

**2938464**

- 26 -

-3-

#### 4. Verbindungen der Formel V



5. Abmischungen aus Polycarbonaten des Anspruchs 1 mit anderen Thermoplasten.
6. Abmischungen aus Polycarbonaten des Anspruchs 1 mit anderen Polycarbonaten.

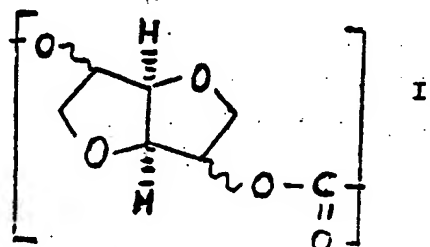
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT  
Zentralbereich  
Patente Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen-Bayerwerk  
PS/W

21. Sep. 1979

Thermoplastische Polycarbonate, ihre Herstellung und  
ihre Verwendung als Formkörper und Folien

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind hochmolekulare,  
thermoplastische Polycarbonate, die 0,1 - 50 Mol-%, vor-  
zugsweise 5 - 50 Mol-% und insbesondere 20 - 50 Mol-%,  
bezogen auf die Gesamtmenge an Carbonatstrukturein-  
heiten im Polycarbonatmolekül, Carbonatstrukturein-  
heiten aus Hexahydro-furo(3,2-b)furan-3,6-diolen  
5 gemäß Formel I



10 enthalten, Mischungen zweier oder mehrerer der erfindungs-  
gemäßen Polycarbonate sowie Mischungen der erfindungsge-  
mäßigen Polycarbonate mit anderen Thermoplasten, insbeson-  
dere mit anderen Polycarbonaten auf Basis von Diphenolen.

Polycarbonate aus Diphenolen sind seit langem bekannt.  
Sie verfügen über eine Reihe wertvoller Eigenschaften,  
15 die sie zu einem für Industrie und Technik unentbehrlichen  
Werkstoff machen.

Le A 19 901

130015/0247

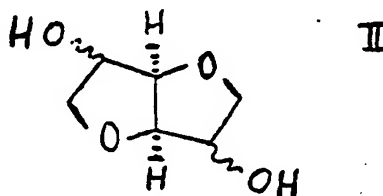
-5-

Demgegenüber konnten Polycarbonat aus aliphatischen Diolen bisher noch keine Anwendung als Konstruktionswerkstoffe finden. Ursache hierfür ist zum einen die geringere thermische Stabilität und zum anderen eine gewisse Schwierigkeit, die für gute mechanische Eigenschaften verantwortlichen hohen Molekulargewichte aufzubauen. Aliphatische Polycarbonate werden daher bisher lediglich als Oligomere technisch genutzt, beispielsweise als Diolkomponenten in der Polyurethanchemie.

- 10 Andererseits besteht für die Chemie seit jeher ein Interesse, Rohstoffe aus begrenzten Naturvorräten durch Rohstoffe aus beliebig vermehrbaren Naturvorkommen pflanzlichen Ursprungs zu ersetzen. So ist beispielsweise der Ersatz von Erdöl und der daraus erhältlichen Diphenole
- 15 durch Stärke und daraus erhältliche Oligosaccharide, Hexite etc. von wirtschaftlichem Interesse. Somit steht beispielsweise Sorbit im Gegensatz zu Diphenolen in größeren Mengen zur Verfügung.

Aus der GB-PS 1079686 ist bekannt, daß aus den Hexa-

20 hydro-furo-(3,2-b)-furan-3,6-diolen der Struktur II,



- die in einfacher Weise durch Dehydratisierung von Hexiten zugänglich sind, hochmolekulare Polyester und Polycarbonate hergestellt werden können. Diese Produkte, namentlich die Polycarbonate, konnten jedoch noch keine
- 5 technische Anwendung finden. Ursache ist das unbefriedigende Eigenschaftsbild. So erhält man nach dem Beispiel 5 der GB-PS 1079686 zwar ein hochmolekulares Polycarbonat des 1,4; 3,6-Dianhydro-D-glucit, das jedoch höher-
- 10 schmelzende, vernetzte Anteile enthält und aufgrund dieser inhomogenen Erscheinung nur mäßige mechanische Eigenschaften besitzt. Bei Verwendung von 1,4; 3,6-Dianhydro-D-mannit erhält man nach diesem Verfahren nur
- pulvrige, kristalline Massen.
- Überraschend wurde nun gefunden, daß demgegenüber
- 15 heterocyclisch-aromatische Copolycarbonate, die zu 0,1 - 50 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolmenge an eingesetzten organischen Dihydroxyverbindungen aus heterocyclischen Diolen der Formel II und zu 50 - 99,9 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolmenge an eingesetzten orga-
- 20 nischen Dihydroxyverbindungen, aus Diphenolen aufgebaut sind, transparente, thermoplastische Kunststoffe sind, eine hohe Zähigkeit und hohe thermische Beständigkeit aufweisen und ihr allgemeines Eigenschaftsbild somit dem der bekannten aromatischen Polycarbonate ebenbürtig ist.
- 25 Ein bekanntes Verfahren zur Herstellung von Polycarbonaten ist die Methode der Schmelzumesterung. Um

- hochmolekulare Polycarbonate nach der Methode der Schmelzumesterung zu erhalten, müssen möglichst äquimolare Mengen an OH-Äquivalenten resultierend aus Diolen und Diphenolen und Arylcarbonat- bzw. Alkylcarbonat-Äquivalenten resultierend aus den jeweils eingesetzten Carbonatspendern verwendet und bei Reaktionstemperaturen von zuletzt über 300°C umgeestert werden. Bei Mitverwendung der heterocyclischen Diole der Struktur II treten jedoch bei den erforderlichen Verweilzeiten unter diesen Bedingungen unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung Verzweigungen auf, wodurch inhomogene Produkte entstehen. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolycarbonate ist daher die Methode der Schmelzumesterung wenig geeignet.

- Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von aromatischen Polycarbonaten ist das Phasengrenzflächenverfahren, siehe beispielsweise H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, 1964, Seiten 33 ff, Seiten 9 - 14. Hierbei werden ein oder mehrere Bisphenole in wässrig-alkalischer Lösung unter intensivem Rühren mit inerten Lösungsmitteln, wie z.B. chlorierten Kohlenwasserstoffen, durchmischt und unter Einleiten von Phosgen in hochmolekulare Polycarbonate überführt. Bei der Mitverwendung von heterocyclischen Diolen der Formel II werden jedoch keine hochmolekularen Polycarbonate erhalten. Ursache dafür sind die unterschiedlichen Reaktivitäten der aromatischen Bisphenole und heterocyclischen Diole. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolycarbonate ist daher die Methode der Phasengrenzflächenphosgenierung nicht geeignet.



- Es wurde nun gefunden, daß die erfindungsgemäßen Copoly-carbonate nach dem Phasengrenzflächenverfahren hergestellt werden können, wenn die Furan-3,6-diole II in Form ihrer Bishalogenkohlen säureester zur Umsetzung mit aromatischen Diphenolen gebracht werden. Wird dabei ein Anteil von mehr als 50 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolmenge an eingesetzten Dihydroxyverbindungen, an Diphenolen gewünscht, ist eine Mitverwendung von Phosgen oder  $\text{COBr}_2$  erforderlich.
- 10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit außerdem ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polycarbonate mit 0,1 bis 50 Mol-%, bezogen auf Gesamtmenge an Carbonatstruktureinheiten in Polycarbonatmolekül, Carbonatstruktureinheiten der Formel I, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man 0,1 bis 50 Mol-%, vorzugsweise 5 bis 50 Mol-% und insbesondere 20 bis 50 Mol-%, bezogen auf Gesamtmolmenge aus Diphenolen und Bishalogenkohlen säureestern der Diole II, Diole der Formel II in Form ihrer Bis-halogenkohlen säureester mit 50 bis 99,9 Mol-%, vorzugsweise 50 bis 95 Mol-% und insbesondere 50 bis 80 Mol-%, bezogen auf Gesamtmenge an Diphenolen und Bishalogenkohlen säureestern der Diole II, an Diphenolen, gegebenenfalls in Gegenwart von Kettenabbrechern und gegebenenfalls unter Mitverwendung von Phosgen oder  $\text{COBr}_2$  bei Temperaturen zwischen etwa 0 und etwa  $80^\circ\text{C}$ , vorzugsweise zwischen etwa 10 und etwa  $30^\circ\text{C}$  nach dem Phasengrenzflächenverfahren umsetzt.

Als Bishalogenkohlen säureester sind insbesondere die Bischlorkohlen säureester geeignet.

- Als geeignete Lösungsmittel für die organische Phase des Phasengrenzflächenverfahrens seien beispielsweise
- 5 halogenierte Aliphaten oder halogenierte Aromaten wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1,2-Dichloräthan, Chlorbenzol, Chlorbutane etc. genannt. Zur Herstellung der alkalischen wäßrigen Phase dient NaOH, KOH oder LiOH, vorzugsweise NaOH, wobei der pH-Wert während der Reaktion zwischen 9 und 14 liegt..
  - 10 Als Katalysatoren für die Polykondensation dienen tertiäre aliphatische Amine, beispielsweise solche mit 3 bis 20 C-Atomen, wie Triäthylamin, Tri-n-propylamin, Tri-n-butylamin, Dimethyl-benzylamin etc., quartäre aliphatische Ammoniumsalze, beispielsweise solche mit 4 bis
  - 15 30 C-Atomen wie Tetramethylammoniumbromid, Tetraäthylammoniumbromid, Tetramethylammoniumchlorid, Tetraäthylammoniumchlorid, Trimethyl-benzylammoniumchlorid, Trimethyl-n-butyl-ammoniumchlorid, Tetra-n-butylammoniumchlorid etc., sowie quartäre Phosphoniumsalze
  - 20 und quartäre Ammoniumsalze.

- Als Kettenabbrecher fungieren in üblicher Weise Phenole wie beispielsweise Phenol selbst, Alkylphenole wie Kresole oder tert.-Butyl-phenole, insbesondere p-tert.-Butylphenol, sowie Halogenphenole wie p-Bromphenol,
- 25 p-Chlorphenol, 2,4,6-Tribromphenol und 2,4,6-Trichlorphenol. Die Kettenabbrecher werden je nach gewünschtem Molekulargewicht der herzustellenden erfindungsgemäßen Polycarbonate in Mengen zwischen 0,1 und 6 Mol-%, bezogen auf jeweils eingesetzte Mole an Diphenolen
  - 30 und Bishalogenkohlen säureester der Dirole II. eingesetzt.

Die Reaktionsdauer kann zwischen wenigen Minuten und einigen Stunden liegen und ist im allgemeinen nach 1 bis 2 Stunden abgeschlossen.

Le A 19 901

Die Menge an  $\text{COCl}_2$  oder  $\text{COBr}$ , die gegebenenfalls mitverwendet werden können, berechnet sich aus dem jeweiligen Verhältnis von OH-Endgruppen und Halogenkohlen-säureesterendgruppen der Ausgangsverbindungen, wobei je-  
5 weils ein Überschuss von etwa 10 Mol-% bis etwa 50 Mol-%, vorzugsweise von etwa 10 Mol-% bis etwa 30 Mol-% zu berücksichtigen ist.

Nach beendeter Reaktion wird die Polycarbonat-haltige organische Phase mit Wasser gewaschen und eingeeengt.  
10 Die Isolierung der Produkte kann erfolgen, indem man die Polycarbonate mit einem Nicht-Lösungsmittel, wie beispielsweise Aceton, Methanol oder Petroläther, ausfällt. Bevorzugt werden jedoch die konzentrierten Polycarbonat-Lösungen im Schneckenverdampfer überführt und in bekannter  
15 Weise extrudiert. Die Ausbeuten an erfindungsgemäßen Polycarbonat sind praktisch quantitativ.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polycarbonate besteht in der Umsetzung der Bischlor-kohlensäureester der Furan-3,6-Diole II mit aromatischen  
20 Diphenolen in homogener Lösung.

Hierbei werden die einzusetzenden aromatischen Dihydroxy-verbindungen und gegebenenfalls Kettenbegrenzer unter Zusatz einer äquivalenten Menge einer tertiären organischen Base wie beispielsweise N,N-Dimethylanilin, Dimethyl-  
25 cyclohexylamin oder vorzugsweise Pyridin in einem der oben für das Phasengrenzflächenverfahren genannten organischen Lösungsmittel wie beispielsweise  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder Chlorbenzol gelöst, und mit entsprechenden Mengen an Bis-halogenkohlen-säureestern der Diole II umgesetzt.

-11-  
-8-

2938464

Wird dabei ein Anteil von mehr als 50 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolmenge an eingesetzten Dihydroxyverbindungen, an Diphenolen gewünscht, ist eine Mitverwendung von Phosgen oder  $\text{COBr}_2$  erforderlich.

- 5 Die Reaktionstemperaturen liegen zwischen  $-10$  und  $+120^\circ\text{C}$ , die Reaktionszeiten etwa bei einer halben bis 12 Stunden. Die Aufarbeitung der Polycarbonatlösungen erfolgt in der Weise, daß man das ausgefallene Salz der organischen Base durch Filtrieren abtrennt oder durch Zugabe eines Lösungs-
- 10 mittels wie z.B. Wasser in Lösung bringt. Die polycarbonathaltige organische Phase wird mit Wasser gewaschen und eingeeengt. Die Isolierung der Produkte kann in gleicher Weise, wie oben für das Phasengrenzflächenverfahren beschrieben, erfolgen.
- 15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polycarbonate, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man 0,1 bis 50 Mol-%, vorzugsweise 5 - 50 Mol-% und insbesondere 20 - 50 Mol-%, bezogen auf Gesamtmolmenge aus Diphenolen
- 20 und Bishalogenkohlen säureestern der Diole II, Diole der Formel II in Form ihrer Bis-halogenkohlen säureester mit 50 - 99,9 Mol-%, vorzugsweise 50 - 95 Mol-% und insbesondere 50 - 80 Mol-%, bezogen auf Gesamtmolmenge an Diphenolen und Bishalogenkohlen säureestern der Diole II,
- 25 an Diphenolen, ggf. in Gegenwart von Kettenabbrechern und gegebenenfalls unter Mitverwendung von Phosgen oder  $\text{COBr}_2$  in homogener Lösung unter Zusatz von mindestens äquivalenten Mengen an tertiären organischen Basen,

Le A 19 901

130015/0247

- 8 -  
- 12 -

vorzugsweise von Pyridin umgesetzt.

Als Bis-halogenkohlen säureester sind insbesondere die Bis-chlorkohlen säureester geeignet. Die Menge an jeweils einzusetzendem Phosgen liegt zwischen 0 und 150 Mol-%.

5 Die Reaktionstemperaturen liegen zwischen -10 und +120°C.

Für die erfindungsgemäßen Polycarbonate bevorzugt einzusetzende Diole der Formel II sind

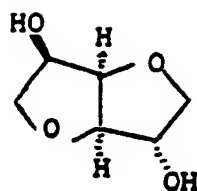
(3aR)-(3ar,6ac)-Hexahydro-furo-(3,2-b)-furan-3c,6t-diol,  
1,4;3,6-Dianhydro-D-glucit, IIa,

10 (3aR)-(3ar,6ac)-Hexahydro-furo(3,2-b)-furan-3t,6t-diol,  
1,4;3,6-Dianhydro-D-mannit, IIb,

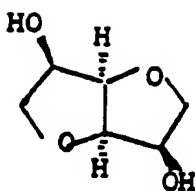
(3aS)-(3ar,6ac)-Hexahydro-furo-(3,2-b)-furan-3c,6c-diol,  
1,4;3,6-Dianhydro-D-idit, IIc,

15 (3aR)-(3ar,6ac)-Hexahydro-furo(3,2-b)-furan-3c,6c-diol,  
1,4;3,6-Dianhydro-L-idit, IID.

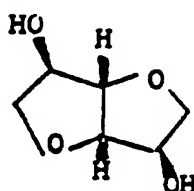
- 13 -



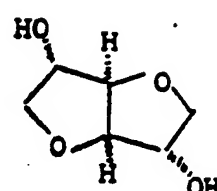
IIa



IIb



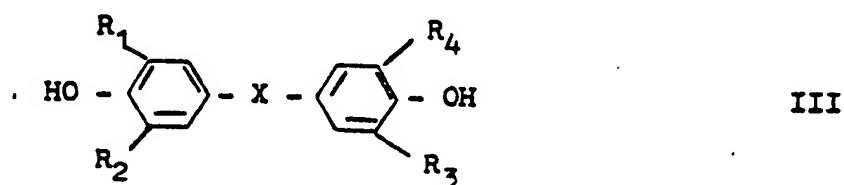
IIc



IIId

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist das Diol der Formel IIa.

- Die erfindungsgemäß verwendbaren Diole sind literatur-
- 5 bekannt und in einfacher Weise, zumeist durch Behandlung mit Säuren, aus den entsprechenden Hexiten zugänglich. Mehrere Methoden für ihre Darstellung werden in "Beilsteins Handbuch der organischen Chemie", 3. und 4. Ergänzungswerk, Band 19/2, S. 989ff, zitiert.
- 10 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polycarbonate sind grundsätzlich beliebige Diphenole geeignet, bevorzugt die der folgenden Formel III

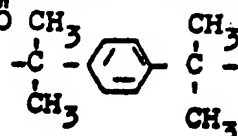


III

worin

- 15 X C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyliden, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkylen, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyliden, -CH-Aryl wie -CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

$-\text{C}(\text{Aryl})_2$  wie  $-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $-\text{C}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{SO}-$ ,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{O}-$ ,

eine direkte Bindung und 

$\text{R}_1$  bis  $\text{R}_4$  gleich oder verschieden sind und  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{O}-\text{CH}_3$ ,  $\text{Cl}$  oder  $\text{Br}$  bedeuten.

5 Erfindungsgemäß geeignete Diphenole sind beispielsweise

Hydrochinon

Resorcin

Dihydroxydiphenyle

Bis-(hydroxyphenyl)-alkane

10 Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane

Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide

Bis-(hydroxyphenyl)-äther

Bis-(hydroxyphenyl)-ketone

Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide

15 Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone

$\alpha, \alpha'$ -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole

sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen.

Diese und weitere geeignete Diphenole sind z.B. in den  
US-Patentschriften 3 028 365, 3 275 601, 3 148 172,

20 2 999 835, 2 991 273, 3 271 367, 3 062 781, 2 970 131

und 2 999 846, in den deutschen Offenlegungsschriften

1 570 703, 2 063 050, 2 063 052, 2 211 956, 2 211 957,

der FR-PS 1 561 518 und in der Monographie "H.Schnell,

Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience

25 Publishers, New York, 1964", beschrieben.

Le A 19 901

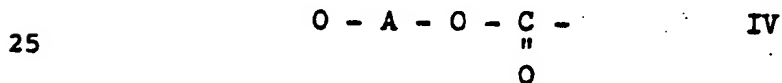
130015/0247

- 4,4'-Dihydroxydiphenyl
- 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, Bisphenol A
- 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan
- 5 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan
- $\alpha, \alpha$ -Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol
- 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan
- 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan
- Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan
- 10 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan
- Bis-(3,5-Dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon
- 2,4-Bis-(dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan
- 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-cyclohexan
- 4,4-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol
- 15 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan
- 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Besonders bevorzugte Diphenole sind z.B.:

- 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A)  
2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan  
20 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan  
2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan  
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

Die erfindungsgemäßen Polycarbonate enthalten somit gegebenenfalls Carbonatstruktureinheiten der Formel IV





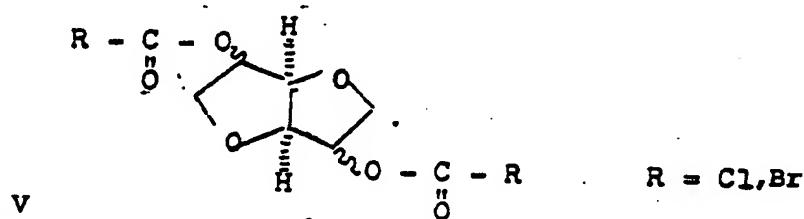
- 15 -  
- 16 -

Worin -O-A-O- die Reste der eingesetzten Diphenole sind.

Erfindungsgemäß bevorzugte Copolycarbonate sind solche aus den bevorzugten Furan-3,6-diolen IIa bis IID und einem oder mehreren der bevorzugten Diphenole der Formel III.

- 5 Besonders bevorzugte Copolycarbonate sind die aus 1,4;3,6-dianhydro-D-glucit und 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan.

Die für die Herstellung der erfindungsgezeigten Polycarbonate nach dem Phasengrenzflächenverfahren geeigneten Bischlorkohlensäureester beziehungsweise Bisbromkohlen-  
10 säureester der Diole II der Formel V



- sind neu und können nach bekannten Methoden aus den Diolen der Formel II mit überschüssigem Phosgen beziehungsweise  $\text{COBr}_2$ , vorzugsweise in Gegenwart von inerten Basen wie  
15 beispielsweise tertiären aliphatischen Aminen oder tertiären aliphatisch aromatischen Aminen wie etwa Triäthylamin oder Dimethylanilin und gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels, wie beispielsweise aliphatischen Halogenkohlenwasserstoffen  
20 wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder 1,2-Dichloräthan, erhalten werden. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgt, indem man durch Zugabe von Wasser das restliche Phosgen beziehungsweise

Le A 19 901

130015/0247

COBr<sub>2</sub> zersetzt, durch Waschen mit salzsaurem Wasser die Amine entfernt und anschließend mit destilliertem Wasser wäscht und die organische Phase trocknet. Die erfindungsgemäßen Bischlorkohlensäureester beziehungs-  
5 weise Bisbromkohlensäureester können dann in bekannter Weise, beispielsweise durch Vakuumdestillation, in reiner Form isoliert werden.

Die erfindungsgemäßen Polycarbonate können in bekannter Weise durch den Einbau geringer Mengen, vorzugsweise von  
10 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf jeweils eingesetzte organische Dihydroxyverbindungen, an Verzweigern modifiziert werden.

Als Verzweiger eignen sich beispielsweise drei- oder mehr als dreifunktionelle Verbindungen wie beispielsweise  
15 solche mit 3 oder mehr als 3 phenolischen Hydroxylgruppen oder Isatinbisphenole gemäß der DT-AS 25 00 092 (Le A 16 142) wie beispielsweise 3,3-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol oder 3,3-Bis-(4-hydroxy-3-methylphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

20 Die erfindungsgemäßen Polycarbonate sollen in der Regel mittlere Gewichtsmittel-Molekulargewichte  $\bar{M}_w$  von 10 000 bis über 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000 haben, ermittelt durch Messungen der rel. Viskosität in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 Gew.-%.

Den erfindungsgemäßen Polycarbonaten können während oder nach ihrer Herstellung die in der Polycarbonat-chemie üblichen Stabilisatoren gegen Hitze, UV-Licht, und Oxidation zugesetzt werden. Es können ihnen

- 5 die für Polycarbonate üblichen Entformungsmittel und Flammenschutzmittel zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen heterocyclischen-aromatischen Copolycarbonate zeichnen sich aus durch sehr gute mechanische, thermische und dielektrische Eigenschaften, sind be-

- 10 ständig gegen viele chemische Agenzien und sind klar transparent. Von besonderem Wert ist ihre hohe thermische Beständigkeit und hohe Einfriertemperatur, die in einigen Fällen sogar die des bekannten Bisphenol-A-Polycarbonats übertrifft. So beträgt die Einfriertemperatur eines er-
- 15 findungsgemäßen Copolycarbonates aus 50 Mol-% Bisphenol A und 50 Mol-% 1,4,-3,6-Dianhydro-D-glucit IIa  $162^{\circ}\text{C}$ , wo-
- gegen die eines reinen Bisphenol-A-Polycarbonats nur  $151^{\circ}\text{C}$  beträgt, jeweils bestimmt an Proben einer Lösungs-
- viskosität  $\eta_{\text{rel}} = 1,30$  bei einer Heizrate von  $20^{\circ}\text{K/Min}$ .

- 20 Die genannten thermoplastischen Polycarbonate finden spezielle Verwendung als Konstruktionswerkstoffe für verschiedene Anwendungszwecke, wie z.B. Maschinenteile, Automobilteile, Gehäuse, Gefäße und elektrische Teile. Sie können durch allgemeine Verformungsmethoden, z.B.
- 25 durch Spritzgießen, Extrusionsverformen und Preßverformen verarbeitet werden. Weiterhin können aufgrund der guten Löslichkeit in Chlorkohlenwasserstoffen, z.B. Methylen-
- chlorid, über das Gießverfahren Folien hergestellt werden, die sowohl als Elektroisolierfolien als auch als
- 30 Trägerfolien verwendet werden können.

23.08.79

2938464

- 16 -

- 19 -

Den erfindungsgemäßen Polycarbonaten können außerdem Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe und anorganische und organische Fasern wie beispielsweise Glasfasern in den für Polycarbonate üblichen Mengen eingearbeitet werden.

- 5 Den erfindungsgemäßen Polycarbonaten können außerdem andere Thermoplasten, wie etwa ABS, thermoplastische Polyester und insbesondere jedoch andere thermoplastische Polycarbonate auf Basis von Diphenolen in beliebigen Mengen zugemischt werden, vorzugsweise in Mengen bis zu etwa
- 10 50 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht aus erfindungsgemäßen Polycarbonaten und anderen Thermoplasten, um das Eigenschaftsbild der erfindungsgemäßen Polycarbonate noch zu modifizieren.

Vergleichsbeispiel 1

Hierzu wird das Beispiel 5 der GB-PS 1079686 nachgearbeitet.

14,6 g (0,1 Mol) 1,4;3,6-Dianhydro-D-glucit, IIa

21,4 g (0,1 Mol) Diphenylcarbonat

5 werden unter  $N_2$  bei  $220^\circ C$  aufgeschmolzen. 18,8 g Phenol werden abdestilliert, anschließend wird noch 30 min bei 1mm Hg nachgerührt.

Das erhaltene Polycarbonat ist blaßbraun und im wesentlichen transparent, enthält aber dunkelbraune Einschlüsse und

10 läßt sich durch Druck mit den Händen auseinanderbrechen. Die Lösungsviskosität  $\eta_{rel}$  (0,5 g in 100 ml  $CH_2Cl_2$  bei  $25^\circ$ ) beträgt 1,186 (nach Abtrennen unlöslicher Bestandteile).

Vergleichsbeispiel 2

Das Vergleichsbeispiel 1 wird wiederholt, indem 14,6 g (0,1

15 Mol) 1,4;3,6-Dianhydro-D-mannit, IIb zur Reaktion gebracht werden. Nach wenigen Minuten, noch bevor die theoretisch berechnete Phenolmenge abdestilliert worden ist, setzt sich eine graubraune Masse ab, die nicht mehr aufgeschmolzen werden kann, ohne daß Zersetzung eintritt. Das Produkt ist  
20 intransparent, unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und außerordentlich spröde.

Durch die Vergleichsbeispiele 1 und 2 wird somit gezeigt, daß Homopolycarbonate aus den Furan-3,6-diolen II als thermoplastische Werkstoffe nicht geeignet sind.

- 18 -  
- 2A -

### Vergleichsbeispiel 3

In 600 ml Wasser werden unter  $N_2$  gelöst:

- 20,0 g (0,5 Mol) NaOH, 22,8 g (0,1 Mol) Bisphenol A,  
14,6 g (0,1 Mol) 1,4; 3,6-Dianhydro-D-glucit. Nach  
5 Zugabe von 600 ml  $CH_2Cl_2$  werden unter intensivem  
Rühren 30 g (0,3 Mol) Phosgen eingeleitet. Die  
wäßrige Phase ist bisphenolatfrei. Es werden  
3 ml einer 3 %igen Triäthylamin-Lösung zugegeben und  
60 Minuten nachgerührt. Die organische Phase wird ab-  
10 getrennt, mit 100 ml 5 %iger Phosphorsäure geschüttelt  
und mit destilliertem Wasser elektrolytfrei gewaschen.  
Die Lösung wird eingedampft. Man erhält 23 g farbloses  
Polycarbonat mit  $\eta_{rel} = 1,19$ . Durch IR- und NMR-  
spektroskopische Untersuchungen wird jedoch gefunden,  
15 daß es sich um ein reines Bisphenol A-Polycarbonat  
handelt.

- Durch Vergleichsbeispiel 3 wird somit gezeigt, daß  
Copolycarbonate aus den heterocyclischen Diolen II und  
aromatischen Bisphenolen nach dem Verfahren der Zwei-  
20 phasengrenzflächenphosgenierung nicht hergestellt  
werden können.

Beispiel 1

Bischlorkohlensäureester von 1,4;3,6-Dianhydro-D-glucit

- 43,8 g (0,3 Mol) 1,4;3,6-Dianhydro-D-glucit werden bei 0°C als Suspension in 400 ml Methylenchlorid vorgelegt. Es werden 89,5 g (0,9 Mol) Phosgen eingeleitet. Innerhalb von 30 Minuten wird eine Lösung von 76,2 g (0,63 Mol) Dimethylanilin in 100 ml Methylenchlorid bei  $0 \pm 2^\circ\text{C}$  zugetropft. Es wird 2 Stunden bei 25°C nachgerührt, danach durch Zugabe von Wasser das überschüssige Phosgen zersetzt. Es wird mit salzsaurem Wasser, dann mehrfach mit dest. Wasser gewaschen und getrocknet. Das Methylenchlorid wird abgedampft, der Rückstand wird im Hochvakuum destilliert. Man erhält 70 g (86,1 % Ausbeute) farbloses Öl mit einem Siedepunkt von 134°C/0,8 Torr. Das Öl erstarrt zu farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 44°.

Analyse: Cl gef. 25,9 %  
ber. 26,2 %

Beispiel 2

Bischlorkohlensäureester von 1,4; 3,6-Dianhydro-D-mannit

- 1,4; 3,6-Dianhydro-D-mannit wird in gleicher Weise wie in Beispiel 1 beschrieben umgesetzt. Man erhält 64 g (78,6 %) farbloses Öl mit einem Siedepunkt von 155°C/1 Torr.

Analyse: Cl gef. 26,3 %  
ber. 26,2 %.

Beispiel 3

Copolycarbonat aus 1,4; 3,6-Dianhydro-D-glucit und Bisphenol A

In 500 ml Wasser werden unter  $N_2$  gelöst:

- 5 20,0 g (0,5 Mol) NaOH, 22,8 g (0,1 Mol) Bisphenol A, 300 mg (0,002 Mol) p-tert.-Butylphenol und 322 mg (0,001 Mol) Tetrabutylammoniumbromid. Nach Zugabe von 500 ml  $CH_2Cl_2$  wird unter kräftigem Rühren eine Lösung von 27,1 g (0,1 Mol) Bischlorkohlensäureester
- 10 von 1,4; 3,6-Dianhydro-D-glucit in 100 ml  $CH_2Cl_2$  bei Raumtemperatur zugetropft. Es wird 60 Minuten nachgerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit 100 ml 5 %iger Phosphorsäure geschüttelt, sodann durch wiederholtes Schütteln mit destilliertem Wasser
- 15 elektrolytfrei gewaschen. Die Lösung wird eingedampft. Man erhält 38 g farbloses, klares Polycarbonat mit  $\eta_{rel} = 1,301$ .

- Die Einfriertemperatur  $E_T$  (bestimmt mit einem Differentialthermoanalysator bei einer Heizrate von
- 20  $20^\circ K/Min.$ ) beträgt  $162^\circ C$ .

Beispiel 4

Copolycarbonat aus 1,4; 3,6-Dianhydro-D-mannit und Bisphenol A

- Das Beispiel 3 wird wiederholt, indem 27,1 g (0,1 Mol) Bischlorkohlensäureester von 1,4; 3,6-Dianhydro-D-mannit
- 25 eingesetzt werden.



Das erhaltene Copolycarbonat ist farblos, klar, besitzt eine  $\gamma_{\text{rel}} = 1,284$  und eine Einfriertemperatur  $E_T = 133^\circ\text{C}$ .

Beispiel 5

5 Copolycarbonat aus 1,4;3,6-Dianhydro-D-glucit und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan

Das Beispiel 3 wird wiederholt, indem 26,8 g (0,1 Mol) 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan eingesetzt werden. Das erhaltene Copolycarbonat ist farblos, klar, besitzt eine  $\gamma_{\text{rel}} = 1,265$  und eine Einfriertemperatur  $E_T = 176^\circ$ .

10 Beispiel 6

Copolycarbonat aus 1,4;3,6-Dianhydro-D-glucit und 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid (Bisphenol S)

15 Das Beispiel 3 wird wiederholt, indem 21,8 g (0,1 Mol) 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid eingesetzt werden. Das erhaltene Copolycarbonat ist farblos, klar, besitzt eine  $\gamma_{\text{rel}} = 1,259$  und eine Einfriertemperatur  $E_T = 132^\circ$ .

Beispiel 7

Copolycarbonat aus 1,4; 3,6-Dianhydro-D-glucit und Bisphenol A

20 In 40 l  $\text{H}_2\text{O}$  werden gelöst: 3000g (75 Mol) NaOH, 3192 g (14 Mol) Bisphenol A, 42 g (0,28 Mol) p-tert.-Butylphenol. Nach Zugabe von 40 l  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird unter intensivem Rühren bei  $20^\circ\text{C}$  eine Lösung von 271 g (1,0 Mol) Bischlorkohlen-

Le A 19 901

2938464

- 22 -

- 25 -

- säureester von 1,4; 3,6-Dianhydro-D-glucit in 500 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugetropft. Es wird 10 Minuten nachgerührt. Sodann werden 1980 g (20 Mol) Phosgen eingeleitet. Die wässrige Phase ist bisphenolatfrei. Es werden
- 5 15 g Triäthylamin zugesetzt und 60 Minuten nachgerührt. Die wässrige Phase wird abgetrennt, die organische Phase wird mit 2 %iger Phosphorsäure angesäuert und anschließend mit destilliertem Wasser elektrolytfrei gewaschen. Es werden 7 kg Chlorbenzol zugesetzt. Die
- 10 Lösung wird eingeeengt und in einen Vakuumextruder überführt. Durch Extrusion bei  $270^\circ$  erhält man 3,2 kg klares, farbloses Granulat mit  $\eta_{\text{rel}} = 1,315$ . Durch NMR-Spektroskopie wird ein Molverhältnis Bisphenol A: 1,4; 3,6-Dianhydro-D-glucit = 14 : 1 nachgewiesen.
- 15 An Prüfstäben aus diesem Produkt wurden folgende Werte ermittelt:

Vicat B:	148°
Schlagzähigkeit:	nicht gebrochen
Kerbschlagzähigkeit:	36,9 kJ/m <sup>2</sup>
Reißfestigkeit:	56,3 MPa
Reißdehnung:	84 %
Streckspannung:	65,1 MPa

Le A 19 901

130015/0247

- 25 -  
- 26 -

### Beispiel 8

Copolycarbonat aus 1,4;3,6-Dianhydro-D-glucit und Bisphenol A

In 400 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden unter  $\text{N}_2$  gelöst:

28,8 g (0,1 Mol) Bisphenol A, 23,7 g (0,3 Mol) Pyridin

- 5 und 150 mg (0,001 Mol) p-tert.-Butylphenol. Innerhalb von  
30 min wird bei  $+2^\circ\text{C}$  eine Lösung von 27,1 g (0,1 Mol) Bis-  
chlorkohlensäureester von 1,4;3,6-Dianhydro-D-glucit in  
100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugetropft. Es wird 3 Stdn. bei 0 bis  $+5^\circ\text{C}$   
nachgerührt. Nach Filtrieren wird die organ. Phase mit  
10 verd. HCl, sodann mit dest. Wasser elektrolytfrei gewaschen.  
Die Lösung wird in Methanol eingetropft. Man erhält 36 g  
helles Polycarbonatpulver mit  $\eta_{\text{rel}} = 1,231$ .